

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

優先権主張  
英國  
1975年3月3日  
2000円 8809/75号

優先権登記証明書

特許願

ラ

2000円(4,000円) (特許法第38条ただし書の規定による特許出願)

昭和51年3月3日

特許庁長官 片山石郎段

タイヤタイヤカセイスグ ポリウレアゴム 耐気体透過性に優れた包装材料及びその製法

1. 発明の名称

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

3. 発明者 エビナシコクブンハイ  
住所 神奈川県海老名市田中台2丁目2番地11号  
氏名 片山 宗義 (外5名)

4. 特許出願人 テヨダクウチサイワチヨウ  
住所 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号  
氏名 東洋製鋼株式会社

5. 代理人 代表者 高崎芳郎  
住所 東京都港区西新橋2丁目34番6号東洋ビル  
氏名 (6718) 井垣士郎 木村 勇  
電話 (436) 3527

6.添付書類の目録

- (1) 明細書 1通 (2) 図面 1通
- (3) 願書副本 1通 (4) 委任状 1通
- (5) 優先権証明書及びその訳文合意 (追加)

51. 3. 3

明細書

1. [発明の名称]

耐気体透過性に優れた包装材料及びその製法

2. [特許請求の範囲]

1.

(A) ビニルアルコール含有量が50乃至75モル%で残存ビニルエステル含有量がビニルエステル及びビニルアルコールの合計量基準で4モル%以下のエチレン-ビニルアルコール共重合体、又は

(B) 上記エチレン-ビニルアルコール共重合体と該共重合体当り150重量%までの前記共重合体以外の少なくとも1種の熱可塑性重合体とのブレンド物

から成る少なくとも1個の層を含有し、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体は、実質的に下記式

$$Y_1 = 1.64X + 68.0$$

式中、 $Y_1$  は示差熱分析における主吸熱ピーク温度(℃)を表わし、 $X$  はエチレン-ビニルアルコール含有量(モル%)を表わす。

を満足する主吸熱ピークと、下記式

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑮ 特開昭 51-112694

⑯ 公開日 昭51.(1976)10.5

⑰ 特願昭 51-22063

⑯ 出願日 昭51.(1976)3.3

審査請求 未請求 (全2頁)

序内整理番号

6443 38

7438 48

2102 37

⑮ 日本分類

134 B02

25(1)C132

25(9)A11

⑯ Int.CI<sup>2</sup>

B65D 65/00

B32B 27/28

C08L 29/04

$$0.67X + 76.7 \geq Y_1 \geq 0.40X + 40.0$$

式中、 $Y_1$  は示差熱分析における副吸熱ピーク温度(℃)を表わし、 $X$  は前述した意味を有する。

を満足する少なくとも1個の副吸熱ピークとを有し、且つ主吸熱ピーク面積当りの副吸熱ピーク面積の比( $R_s$ ) が少なくとも2.5%以上の範囲にあることを特徴とする耐気体透過性の改善された包装材料。

2. 前記エチレン-ビニルアルコール共重合体がエチレンが25乃至50モル%、酢酸ビニルが75乃至50モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化度96%以上のケン化物である特許請求の範囲第1項の包装材料。

3. 前記エチレン-ビニルアルコール共重合体は、フェノール85質量%と水15質量%との混合浴液中、30℃の温度で測定した極限粘度が0.07乃至0.17dl/gの範囲にある前記特許請求の範囲第1項の包装材料。

4. 前記共重合体以外の熱可塑性重合体が、ポリオレフィン及びカルボニル基含有熱可塑性重合体から成る群より選択された少なくとも1種の熱可塑性重合体である前記特許請求の範囲第1項の包装材料。

5. 前記包装材料がエチレン-ビニルアルコール共重合体(A)或いはそのブレンド物(B)から成る少なくとも1個の層と、前記共重合体以外の熱可塑性重合体から成る少なくとも1個の層とを備えた多層成形構造物である前記特許請求の範囲第1項の包装材料。

6. 前記共重合体以外の熱可塑性重合体から成る少なくとも1個の層がポリオレフインである特許請求の範囲第5項の包装材料。

7. 前記包装材料が、ポリオレフインの外表面層と、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EV)とポリオレフイン(PO)とカルボニル基含有熱可塑性重合体(C)を

$EV:PO:C=100:25:4 \sim 100:100:20$   
の重量比で含有するブレンド物から成る中間層と、ポリオレフインの内表面層とから成る前記特許請求の範囲第1項の包装材料。

8. 前記内表面層には、熱可塑性樹脂から成る耐熱性及び耐圧性の最内層が設けられる特許請求の範囲第5項乃至第7項の包装材料。

記共重合体以外の少なくとも1層の熱可塑性重合体とのブレンド物  
から成る少なくとも1個の層を含有する成形物を製造する工程と、  
製造された成形物を下記式

$$0.67X + 6.67 \geq Y, \geq 0.40X + 3.00$$

式中、Yは熱処理温度(℃)を表わし、  
Xはエチレン-ビニルアルコール共重合体のビニルアルコール含有量(モル%)を表わす、

及び

$$t \geq 0.5X - 2.0$$

式中、tは熱処理時間(分)を表わし、  
Xは前述した意味を有する、  
を満足する温度及び時間保持する工程とから成ることを特徴とする包装材料の製法。

13. 前記成形物を熔融成形により製造する特許請求の範囲第12項の方法。

14. 特許請求の範囲第1-13項で述べた包装材料と、該包装材料内に充填された食品とから

特開昭51-112694(2)  
9. 前記熱可塑性重合体が、(I)ポリエステル、  
(II)ポリプロピレン、(III)ポリカーボネート、(IV)アクリロニトリル-トリル-ステレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、或いはアクリロニトリル-ステレン-ブタジエン共重合体へのメチルメタクリル酸のグラフト重合物、(V)ABS或いは、(VI)ポリメチルメタクリレートである特許請求の範囲第8項の包装材料。

10. 前記包装材料がプロー成形によるボトルである前記特許請求の範囲第1項の包装材料。

11. 前記包装材料がフィルムである前記特許請求の範囲第1項の包装材料。

12.

(A) ビニルアルコール含有量が50乃至75モル%で残存ビニルエステル含有量がビニルアルコールエステルとの合計量基準で4モル%以下エチレン-ビニルアルコール共重合体、又は

(B) 上記エチレン-ビニルアルコール共重合体と該共重合体当り150重量%までの前

成る包装食品。

### 3. [発明の詳細な説明]

本発明は、耐気体透過性に優れた包装材料及びその製法に関するものである。エチレン-ビニルアルコール共重合体又は該共重合体と少なくとも1種の他の熱可塑性重合体とのブレンド物から成る少なくとも1個の層を備え、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体は少なくとも2層の熱的融点(示差熱分析における少なくとも2個の融解吸熱ピーク)を有することを特徴とする耐気体透過性の改善された包装材料及びその製造方法に関するものである。

エチレン-ビニルアルコール共重合体は、例えば米国特許第3,411,965号明細書に記載されているように、熔融押出可能で且つ耐気体透過性に優れた熱可塑性重合体として知られている。このエチレン-ビニルアルコール共重合体をフィルム等の包装材料として使用する際、水蒸気に対する気体透過性が大であること及びフィルム等への成形性が悪いことの欠点を改善するために、英國

特許第1190018号明細書には、エチレン-ビニルアルコール共重合体中のエチレンの分布を狭くすること及びエチレン単独重合体或いはビニルアルコール単独重合体の共存量を少なくすることが開示されている。オレフィン-ビニルアルコール共重合体中のオレフィンの分布の巾及びオレフィン単独重合体或いはビニルアルコール単独重合体の存在を最も簡便に割定できる方法は示差熱分析法であり、その結果、前記英國特許明細書では、示差熱分析カーブにおいて吸熱ピークが單一であり、しかも吸熱ピークの半値巾が特定の温度範囲にあるエチレン-ビニルアルコール共重合体を包装材料として選択使用することを改示している。

前述した発明は、酸素及び水蒸気に対する気体透過性が比較的小さいレベルに抑制されており、且つ熔融成形性に優れたエチレン-ビニルアルコール共重合体から成る包装材料を提供しようとする点で優れたものであるが、この公知の発明は、共重合体中のエチレンの分布が狭く且つエチレン

特開昭51-112694(3)

単独重合体やビニルアルコール単独重合体の共存量の少ないエチレン-ビニルアルコール共重合体を得るために、重合工程で格別の注意深い配慮を必要とするという点で、工業的な見地からは未だ十分満足し得るものではない。

本発明者等は、先行技術の上述した教示とは逆に、エチレン-ビニルアルコール共重合体中のビニル含有量に関連して示差熱分析カーブにおいて特定の温度範囲に主吸熱ピークと副吸熱ピークとを有するエチレン-ビニルアルコール共重合体がら成る包装材料は、むしろ單一の吸熱ピークを示すエチレン-ビニルアルコール共重合体から成る包装材料に比してむしろ優れた耐気体透過性を示すことを見出し、本発明に到達した。

本発明によれば、(A) ビニルアルコール含有量が5.0乃至7.5モル%で残存ビニルエステル含有量がビニルアルコールとビニルエステルとの合計量基準で4モル%以下のエチレン-ビニルアルコール共重合体、又は(B) 上記エチレン-ビニルアルコール共重合体と該共重合体当り150重量%までの前記共重合体以外の少なくとも1種の熱可塑性重合体とのブレンド物から成る少なくとも1個の層を含有し、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体は、実質的に下記式

$$Y_1 = 1.64X + 6.80$$

式中、 $Y_1$  は示差熱分析における主吸熱ピーク温度( $C$ )を表わし、 $X$  はエチレン-ビニルアルコール共重合体におけるビニルアルコール含有量(モル%)を表わす、を満足する主吸熱ピークと、下記式

$$0.67X + 7.67 \geq Y_1 \geq 0.40X + 4.00$$

好ましくは

$$0.67X + 7.67 \geq Y_1 \geq 0.34X + 8.80$$

式中、 $Y_1$  は示差熱分析における副吸熱ピーク温度( $C$ )を表わし、 $X$  は前述した意味を有する、

を満足する少なくとも1個の副吸熱ピークとを有し、且つ主吸熱ピーク面積当りの副吸熱ピーク面積の比( $R_0$ )が少なくとも2.5%以上の範囲にあることを特徴とする耐気体透過性の改善された包

装材料が提供される。

本発明によれば更に、(A) ビニルアルコール含有量が5.0乃至7.5モル%で残存ビニルエステル含有量がビニルアルコールとビニルエステルとの合計量基準で4モル%以下のエチレン-ビニルアルコール共重合体、又は(B) 上記エチレン-ビニルアルコール共重合体と該共重合体当り150重量%までの前記共重合体以外の少なくとも1種の熱可塑性重合体とのブレンド物から成る少なくとも1個の層を含有する成形物を製造する工程と、形成された成形物を下記式

$$0.67X + 6.67 \geq Y_2 \geq 0.40X + 3.00$$

好ましくは、

$$0.67X + 6.67 \geq Y_2 \geq 0.34X + 7.80$$

式中、 $Y_2$  は熱処理温度( $t$ )を表わし、 $X$  はエチレン-ビニルアルコール共重合体のビニルアルコール含有量(モル%)を表わす、

及び

$$t \geq 0.5X - 2.0$$

式中、 $t$  は熱処理時間(分)を表わし、 $X$  は前述した意味を有する。  
を満足する温度及び時間保持する工程とから成ることを特徴とする包装材料の製法が提供される。本発明を以下に詳細に説明する。

本発明の包装材料に使用するエチレン-ビニルアルコール共重合体は、例えば米国特許第 3,183,203 号及び第 3,419,654 号明細書に記載されているように、エチレンと、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど低級脂肪酸のビニルエステルとの共重合体、特にエチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化して得られる共重合体である。

このエチレン-ビニルアルコール共重合体は、ビニルアルコール含有量が 50 乃至 75 モル%、換算するとエチレン含有量が 25 乃至 50 モル% の範囲にあることが望ましい。即ち、共重合体中のビニルアルコール含有量が 50 モル% よりも小さい場合には、たとえ 2 個以上の吸熱ピークを有するエチレン-ビニルアルコール共重合体であ

る。特開 昭51-112694 (4)  
つても酸素等の気体に対する透過度が大きく、從れた耐気体透過性が失われるので、本発明の目的には適しない。一方、共重合体中のビニルアルコール含有量が 75 モル% を越えると、共重合体の親水性が大きくなつて水蒸気透過性が大きくなると共に、その熔融成形性が低下するので本発明の目的に適しない。

また、エチレン-ビニルエステル共重合体のケン化度は、最終包装材料の耐酸素透過性に重要な影響があり、本発明に使用するエチレン-ビニルアルコール共重合体は、エチレン-ビニルエステル共重合体のビニルエステルの 96% 以上、一般好適には 99% 以上をケン化することにより得られた共重合体であること、即ち共重合体中のビニル基当りの残存ビニルエステルの量が 4 モル% 以下、一般好適には 1 モル% 以下であることが、包装材料の耐気体透過性の点で重要である。また本発明に使用されるエチレン-ビニルアルコール共重合体は、その酸素透過性や炭素ガス透過性などの耐気体透過性に悪影響を及ぼさない範囲内で、

例えば 3 モル% の範囲内まで、プロピレン、ブチレン-1 やイソブチレンなど共重合可能な炭素数 3 乃至 4 個のオレフィンが共重合された前記オレフィン-エチレン-ビニルエステルのケン化物であつてもよい。

本発明に使用するエチレン-ビニルアルコール共重合体の分子量は特に制限ではなく、一般にラジカルを形成し得るに足る分子量を有していればよい。エチレン-ビニルアルコール共重合体の固有粘度 [η] は、例えばエノール 85 重量% と水 15 重量% の混合溶媒中で、30°C の温度で測定されるが、本発明においては、上述した測定法で求めた固有粘度 [η] が 0.07 乃至 0.178 / g の範囲にあるエチレン-ビニルアルコール共重合体を用いることが望ましい。

本発明の包装材料を構成するエチレン-ビニルアルコール共重合体は、該共重合体中のビニルアルコール単位の含有量に応じて、示差熱分析カーブにおいて、下記式

$$Y_1 = 1.64X + 68.0$$

式中、 $Y_1$  は示差熱分析カーブにおける主吸熱ピーク温度 (°C) を表わし、 $X$  はエチレン-ビニルアルコール共重合体におけるビニルアルコール含有量 (モル%) を表わす。

を満足する主吸熱ピークと、下記式

$$0.67X + 76.7 \geq Y_1 \geq 0.40X + 40$$

好ましくは

$$0.67X + 76.7 \geq Y_1 \geq 0.34X + 88.0$$

式中、 $Y_1$  は示差熱分析カーブにおける副吸熱ピーク温度 (°C) を表わし、 $X$  は前述した意味を有する。

を満足する少なくとも 1 個の副吸熱ピークとの複数個の吸熱ピークを有しているという特徴を有する。

本発明を溶解するために添付図面を参照されたい。添付図面において、第 1 図は单一吸熱ピークを有する本発明範囲外のエチレン-ビニルアルコール共重合体成形物の示差熱分析曲線であり、第 2 図は複数個の吸熱ピークを有する本発明

範囲内のエチレン-ビニルアルコール共重合体成形物の示差熱分析曲線である。

しかし、本発明に従い第2図の如き複数個の融解吸熱ピークを有するエチレン-ビニルアルコール共重合体成形物は、第1図に示す如き单一の融解吸熱ピークを示すエチレン-ビニルアルコール共重合体成形物に比して、著しく改善された耐酸素透過性(酸素に対するパリヤー性)を示すのである。この事実は、例えば後述する実施例1の第1表を参照することにより直ちに明白となろう。即ち、182℃の温度に单一の吸熱ピークを有する成形物は $1.1 \cdot 4 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ の酸素透過度を示すのに対して、182℃の温度に主吸熱ピークと103℃の温度に副吸熱ピークとを有する成形物は、上記値の半分以下の $0.5 \cdot 6 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ の酸素透過度を示すのである。(ほさはいづれも $103 \mu$ )

本発明の包装材料を構成するエチレン-ビニルアルコール共重合体において、前記主吸熱ピークは明らかにエチレン-ビニルアルコール共重合体

で定義される面積比( $R_s$ )が2.5倍以上、特に好適には3倍以上であることも、包装材料の耐気体透過性に満足して必要である。この事実は、後述する実施例における第2表を参照することにより容易に了解されよう。

前記英國特許第1190018号明細書の開示によれば、エチレン-ビニルアルコール共重合体の融解に伴なう吸熱ピークよりも低い温度の側に現われる吸熱ピークは、エチレン-ビニルアルコール共重合体中に存在するエチレン単独重合体或いは共重合体に存在するエチレンに富んだ高分子鎖の融解に伴なうものであり、この理論的考察は本発明の場合にも同様に当てはまるものと思われる。又、前記英國特許明細書は、エチレン単独重合体やエチレンに富んだ高分子鎖がエチレン-ビニルアルコール共重合体中に存在する包装材料、即ち複数個の吸熱ピークを有するエチレン-ビニルアルコール共重合体から成る包装材料は貧弱な耐気体透過性(気体パリヤー性)を有することを教示しているのに対して、本発明の包装材料にお

特開昭51-112694(5)の融解に伴なうものであり、一方副吸熱ピークは前主吸熱ピークの低温側立上がり部分よりも低い温度の領域に現われること及び後に詳述する理由から、この副吸熱ピークは、エチレン-ビニルアルコール共重合体中に存在する主としてホモポリエチレン或いはエチレンに富むセグメントから成る高分子鎖の融解に伴なうものと信じられる。しかし、本発明の包装材料においては、この包装材料を構成するエチレン-ビニルアルコール共重合体中のホモポリエチレン或いはエチレンに富むセグメントの部分を結晶化させることによつて、耐気体透過性の前述した改善がなされるものと信じられる。

示差熱分析(D.T.A.)カーブにおける吸熱ピークの面積は、一般に、ポリマーの結晶の融解熱度に相当するが、本発明の包装材料を構成するエチレン-ビニルアルコール共重合体においては、下記式

$$R_s = \frac{\text{副吸熱ピーク面積}}{\text{主吸熱ピーク面積}} \times 100$$

にては、この包装材料を構成するエチレン-ビニルアルコール共重合体中に存在するエチレン単独重合体或いはエチレンに富んだ高分子鎖をむしろ明確な副吸熱ピークを示すように結晶化させることによつて、このような副吸熱ピークを示さないエチレン-ビニルアルコールから成る包装材料に比して、耐気体透過性の一層の改善がもたらされるのである。

従来、ポリエチレンに因して、ポリエチレンの結晶化度、即ち密度を向上させることにより酸素透過係数( $P$ ,  $\text{cc}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ )を小さな値に抑制し得ることは既に知られている。例えば、伊藤行雄; 高分子化学 16 207 (1959) 及び A. W. Myers, C. R. Rogers, V. Stannett 及び M. Szwarc; Tappi 41 716 (1958) によれば、ポリエチレンの酸素透過係数( $P$ )は、下記式

$$P = P_a e^{-n}, \quad n \approx 2.2$$

式中、 $P_a$  はポリエチレン中の非晶部分の酸素透過係数( $\text{cc}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ )であ

り、 $\chi_{\text{g}}$ は非晶部分の容積分率である。  
に従うと謂われている。

しかしながら、ポリエチレンの酸素に対する気  
体透過係数 ( $P_{O_2}$ ) は、前述した Schwarz et al  
及び伊藤の計算によると、

$$P_{O_2} \approx 1 \times 10^{-10} \text{ cc/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

(at 25°C)

であるのに対して、本発明に使用するエチレン-  
ビニルアルコール共重合体（エチレン含有率 3.0  
モル%）の酸素に対する気体透過係数 ( $P_{O_2}$ ) は、  
本発明者等の実測によると、

$$P_{O_2} \approx 1 \times 10^{-13} \text{ cc/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

(at 37°C、乾燥状態)

であつて、ポリエチレンの酸素透過係数はエチレン-  
ビニルアルコール共重合体の酸素透過係数の  
約 10<sup>3</sup> 倍であることから、本発明の包装材料を  
構成するエチレン-ビニルアルコール共重合体中に  
に存在するエチレン単独重合体やエチレンに沿ん  
だ重合体鎖を結晶化させても、耐酸素透過性の実  
質的な改善が行われるとは到底予期できない。し

特開 昭51-112694 (6)

かるに、本発明によれば、既に詳述した如く、主  
吸熱ピークの他に明確な副吸熱ピークを示すエチ  
レン-ビニルアルコール共重合体から成る包装材  
料を使用することにより、耐酸素透過性の著な  
改善がもたらされるのであつて、これは上述した  
根拠からは真に驚くべきことである。

本発明の包装材料は、前述したエチレン-ビニ  
ルアルコール共重合体単独から構成されていても、  
或いはエチレンビニルアルコール共重合体と該共  
重合体当り 1.50 重合度まで、一層好適には 120  
重合度までの前記共重合体以外の少なくとも 1 種  
の熱可塑性重合体とのブレンド物から構成されて  
いてもよい。更に、本発明の包装材料は、エチレン-  
ビニルアルコール共重合体単独又はそのブレ  
ンド物の單一の層から成つていても、或いは前記  
共重合体或いはそのブレンド物から成る少なくとも  
1 個の層と、他の熱可塑性樹脂から成る少なくとも  
1 個の層との多層成形構造物或いは複層構造  
物から成つていてもよい。この包装材料は、例え  
ば単一層又は多層のフィルム、袋、或り容器、ボ

トル、チューブ、タンク或いはその他の容器の形  
態をとることができる。

前述したエチレン-ビニルアルコール共重合体  
とのブレンド物として使用する熱可塑性重合体と  
しては、エチレン-ビニルアルコール共重合体と  
混練可能であり且つフィルムに熔融成形可能な多  
くの熱可塑性重合体を挙げることができ、例えば  
ポリオレフィン系重合体或いはカルボニル基、水  
酸基及びエーテル基等の極性基の少なくとも 1 種  
を含有する熱可塑性重合体、或いは、これらの組  
合せの内、適当なものが使用される。以下にその  
具体例を挙げて説明する。

(I)、ポリオレフィン系重合体；

低密度、中密度或いは高密度のポリエチレン、  
ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、  
ポリブテン-1、ポリベンテン-1、ポリ-4-  
メチルベンテン-1。

(II)、カルボニル基、水酸基或いはエーテル基の

少なくとも 1 種を含有する熱可塑性重合体；  
カルボニル基含有重合体としては、カルボン酸

カルボン酸塩、カルボン酸無水物、カルボン酸エ  
ステル、カルボン酸アミド、炭酸エステル、ウリ  
ア或いはウレタン等に基づくカルボニル基を 120  
乃至 1400 meq / 1.00 g 重合体、特に 150  
乃至 1200 meq / 1.00 g 重合体の濃度で含有  
する重合体が好適に使用され、これらの重合体は  
カルボニル基の他にエーテル基或いは水酸基を含  
有していてもよい。

これらのカルボニル基含有重合体の適当な例は  
英國出願第 28395 / 72 号の明細書に記載さ  
れており、例えば、エチレン-アクリル酸共重合  
体、無水マレイン酸対応性ポリプロピレン、アクリ  
ル酸エステルグラフトポリエチレン、エチレン-  
酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ケン化度が  
2.0 乃至 7.5% のエチレン-酢酸ビニル共重合体  
部分ケン化物及び前記部分ケン化物へアクリル酸  
或いはマレイン酸をグラフト重合した重合物、ポ  
リブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフ  
タレート / ポリテトラメチレンオキシド・ブロツ  
ク共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリ

ラクリンラクタム、ポリカプロラクタム等である。

本発明において、エチレン-ビニルアルコール共重合体とポリオレフィン系重合体及びカルボニル基含有熱可塑性重合体から成る群より選ばれた少なくとも1種の熱可塑性重合体とから成るブレンド物は、前述したエチレン-ビニルアルコール共重合体に基づく優れた耐酸素透過性を有し、しかもポリオレフィン系重合体との同時押出により多層成形構造物を製造する際、ポリオレフィン系重合体層との間に耐時間剥離性に優れた結合を形成するという利点を有する。このような見地から、本発明の目的に特に適したブレンド物は、エチレン-ビニルアルコール共重合体をEV、ポリオレフィンをPO、及びカルボニル基含有重合体をCとしたとき、

- (I)  $EV:PO = 100:25 \sim 100:100$   
の重量比のブレンド物、
- (II)  $EV:C = 100:25 \sim 100:100$   
のブレンド物
- (III)  $EV:PO:C = 100:25:4$ 乃至  $100:100:20$

(IV)  $EV:(C_1+C_2+\dots+C_n)=100:25$ 乃至  $100:100$

(ここで  $C_1, C_2, \dots, C_n$  は種類の異なるカルボニル基含有熱可塑性重合体を意味する。)

(V)  $EV:(PO_1+PO_2+\dots+PO_m)=100:25$ 乃至  $100:100$

(ここで  $PO_1, PO_2, \dots, PO_m$  は種類の異なるポリオレフィンを意味する。)

(VI)  $EV:(PO_1+PO_2+\dots+PO_m):(C_1+C_2+\dots+C_n)=100:25:4$ 乃至  $100:100:20$

(ここで  $PO_1, PO_2, \dots, PO_m$  及び  $C_1, C_2, \dots, C_n$  は上述した樹脂を意味する)

のブレンド物等である。

多層成形構造物乃至複層構造物から成る包装材料の場合、エチレン-ビニルアルコール共重合体或いはそのブレンド物から成る層は、包装材料の中間層として存在しても、或いは内外何れか或いは両方の表面層として存在してもよい。しかしながら、一般には、被覆によつてエチレン-ビニル

アルコール共重合体の酸素バリア性が影響を受けるのを防止するために、前記エチレン-ビニルアルコール共重合体或いはそのブレンド物を中間層とするのが望ましく、且つその場合表面層としては、23℃の温度及び相対湿度(RH)50%の空気中に5日間放置した場合の吸水率が3.5%好ましくは2.5%以下の熱可塑性重合体、例えば前述したポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、アクリロニトリル-ステレン-ブタジエン共重合体、前記共重合体へのメチルメタクリル酸のグラフト重合物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体或いはアクリロニトリル・ステレン共重合体へのメチルメタクリル酸のグラフト重合物等のニトリル系樹脂等の熱可塑性重合体を用いるのがよい。

尚、エチレン-ビニルアルコール共重合体単独の層と前記ポリオレフィン等の低吸水率熱可塑性重合体の層とを直接接合させることは一概に困難

であるから、兩者の層をイソシアネート系接着剤、エポキシ系接着剤等で接合するか、或いは同時に熔融押出に際して両者の層の間にエチレン-アクリル酸共重合体、接着剤用ポリエステルアイオノマ-1等のカルボニル基含有重合体の格別の接着剤層を中間介在層として押出すか、或いはポリオレフィン等の層に、すめ前述したカルボニル基含有重合体を少々ブレンドしておくことが望ましい。

また、熱シール可能な多層のフィルム、袋或いは絞り容器の場合には、熱シールすべき内面を低密度ポリエチレンとし、一方外側を前記低密度ポリエチレンよりも高融点の熱可塑性重合体、例えばポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等から構成してもよい。

多層乃至複層構造物の適當な層の組合せの例は次の通りである。

ポリオレフィン/エチレン-ビニルアルコール共重合体/ポリオレフィン、

ポリオレフィン/ブレンド物/ポリオレフィン、

ポリオレフィン/ブレンド物/エチレン-ビニ

ルアルコール共重合体／ブレンド物／ポリオレフ  
イン。

また前記の構成を基本的に生かしたまゝ、耐圧性や耐熱性など他の性能を付与させる目的で、(I)ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、(II)ポリプロピレン、(III)ポリカーボネート、(IV)アクリロニトリルースチレン共重合体或いはアクリロニトリルースチレン-ブタジエン共重合体(ABS)へのメチルメタクリル酸のグラフト重合物、(V)ABS、(VI)ポリメチルメタクリレートなどの熱可塑性樹脂を含有してなる層を同時に押出し法により設けることも差支えない。

本発明の包装材料は、通常の複層構造物や多層ダイからの多層同時に熔融押出成形構造物とは異なる多層構造物の形で存在することもできる。例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体とポリオレフィンとの熔融混合物或いは更にこれに加えてカルボニル含有化合物を含有するブレンド

特開昭51-112694 (8)  
物を、ダイスの樹脂通路内を樹脂流が層流となつて移動し且つエチレン-ビニルアルコール共重合体熔融物の平均流速と、ポリオレフィン熔融物の平均流速との比が $1\text{cm}/\text{sec}$ 以上となるような条件下で熔融押出すると、樹脂組成が成形物の厚さ方向に変化するが而方向に実質上一定である多層成形構造物が得られ、このような多層構造物を本発明の包装材料として有用なものである。

本発明の包装材料を製造するには、先ず(A)ビニルアルコール含有量が5.0乃至7.5モル%で残存ビニルエステル含有量が4モル%以下のエチレン-ビニルアルコール共重合体、又は(B)上記エチレン-ビニルアルコール共重合体と該共重合体当り15.0重量%までの少なくとも1種の他の熱可塑性重合体とのブレンド物から成る少なくとも1個の層を併えた成形物を先ず、該成形物或いはその他のそれ自体公知の手段で製造する。

例えば、包装用フィルムは押出成形、プレス成形、カレンダー成形、キャスト成形等はその他のそれ自体公知の任の手段で製造される。ボト

ル或いはその他の容器は、ブロー成形、射出成形、押出或いはキャスト成形等はその他のそれ自体公知の任の手段で製造される。また改り容器は、例えば一旦成形されたフィルム乃至シートを真空成形することにより、また袋状容器は一旦成形されたフィルムを熱シール或いは接着によって袋状に成形することにより製造される。

多層の包装容器は、前述した押出成形、ブロー成形或いは射出成形等に際して、樹脂層の種類に応じた故の押出機を使用して、これらの樹脂流を多層ダイを使用して同時に熔融押出する以外は前記と同様に製造することができる。或いは单一の押出機を使用して、エチレン-ビニルアルコール共重合体を含有するブレンド物を、前述した特定の押出条件下に押出すことによつて多層成形構造物とすることができる。

また、多層の複層構造物、特にフィルムは、所謂ドライラミネーション・エクストルージョン・コーティング、エクストルージョンラミネーション、ホットメルトラミネーション等のそれ自体公

知の技術によって製造することができる。

本発明によれば、次いで、このように製造された成形物を、下記式

$$0.67X + 6.67 \geq Y \geq 0.40X + 3.0.0$$

好みしくは

$$0.67X + 6.67 \geq Y \geq 0.34X + 7.8.0$$

式中、Yは熱処理温度( $^{\circ}\text{C}$ )を表わし、Xはエチレン-ビニルアルコール共重合体のビニルアルコール含有量(モル%)を表わす、

及び

$$t \geq 0.5X - 2.0$$

式中、tは熱処理時間(min)を表わし、Xは前述した意味を有する

を満足する温度及び時間保持することにより、前述した耐気体透過性の改善された包装材料とする。

しかして、本発明によれば、製造された成形物、特に熔融成形により製造された成形物を上述した特定の温度及び時間保持する熱処理を行うことにより、包装材料を得成するエチレン-ビニルアル

コール共重合体のDTAカーブには、この特定の熱処理温度に対応する立ち上がり温度及び特定の熱処理時間に対応して変化する面積の剛吸熱ピークが現われ、この剛吸熱ピークの出現により包装材料の耐酸素透過性が顕著に改善されるのである。これに対して、本発明方法で規定した熱処理を施さない包装材料では、エチレン-ビニルアルコール共重合体のDTAカーブにこのような剛吸熱ピークは認められず、このような包装材料は本発明の包装材料に比して耐酸素透過性に劣っている。

熔融成形により形成された包装材料を、前述した熱処理に試すには、任意の手段を用いることができる。例えば、この熱処理は、前記成形物を熔融状態から室温(kt)に冷却する過程で行うとも、或いは一旦室温に冷却した後、前記温度に昇温し、この温度に一定時間保持することにより行うこともできる。また、この熱処理は一段で行つても、或いは多段で行うこともでき、多段に行う場合には、後述する第4表に示す通り、各熱処理温度に対応して複数個の剛吸熱ピークが表われ

る。熱処理は、赤外線、電熱、蒸気、热水或いは熱風等の加熱機器を備えたそれ自体公知の加熱炉或いは徐冷炉中で容易に行うことができる。用いる最も熱処理時間は、共重合体中のビニルアルコール含有量と密接な関係があり、例えばビニルアルコール含有量(X)が50モル%では5分以上、Xが60モル%では10分以上、70モル%では15分以上というように変化する。尚、この熱処理時間(t)が30分を越えることは工業的に不利であるから、上述した範囲から、最大の時間で酸素透過性が得られるよう適当な熱処理条件を選択するのがよい。また、形成された包装材料に格別の熱処理を行う代りに、前述した温度範囲内にある液状の内容物を前記容器に充填して前述した時間内これを保持するか、或いは内容物を充填した包装材料を前記温度及び前記時間の加熱装置処理に曝して、前述した熱処理の効果を包装材料に与えることもできる。また、前述した熱処理という操作はエチレン-ビニルアルコール共重合体中のホモポリエチレン或いはエチレンに含むセグ

メントの部分を熱エネルギーにより結晶化させることと信じられるから、他の方法、例えば紫外線照射や電子線照射などの方法によつても前述した結晶化は可能であり、この場合、処理時間は前述した熱処理時間より更に短縮される。

従来、エチレン-ビニルアルコール共重合体のフィルム等に熱処理を行うことは既に知られているが、このような公知の熱処理はその条件もまた処理の目的も本発明のそれとは全く異なつてゐる。例えば、米国特許第3,560,325号明細書には、エチレン-ビニルアルコール共重合体とポリオレフインとのラミネート・フィルムの熱シール部分と非熱シール部分との境界部が振動や衝撃に対して弱い欠点を改善するために、前記共重合体フィルムを特定の条件で熱処理することが開示されている。この熱処理の時間は、1分以内の比較的短かい時間で且つその温度は比較的高いものであり、このような処理条件では、後述する各実施例の各表に示す通り、本発明で規定した熱的特性や改善された耐酸素透過性を有する包装材料を得ること

は困難である。

また、特開昭49-5175号明細書には、エチレン-ビニルアルコール共重合体を、水或いは水とアルコールなど添加剤との混合系或いはアルコールなどの添加剤を使用して特定の濃度(容積%)において特定の温度で熱処理する方法が開示されているが、前記明細書には熱処理により被素等の耐気体透過性が改善されるという記載は何ら示されていない。更に、前記の方法では温度の調節その他の煩雑な操作が必要なため工業的に不利なばかりでなく、例えばエチレン-ビニルアルコール共重合体を中間層とした多層成形構造物などの場合には前記共重合体が該当層度に到達するには長い時間を要し工業的には不可能に近い。これに対し、本発明によれば特開昭49-5175号明細書に記載されているような、水や添加剤を必要としないために熱処理操作は非常に簡単である。

本発明の包装材料は耐気体透過性、特に耐酸素透過性に優れているという利点を有するばかりで

はなく、その製造上多くの利点を有する。即ち、本発明によれば、工業的に容易に入手し得る、エチレンが比較的ブロードな分布をもつてゐるエチレン-ビニルアルコール共重合体を用いて、耐酸性透過性の改善された包装材料を提供することができ、且つこの耐酸性透過性を改善するための手段も比較的簡単である。

かくして、本発明の包装材料は、液状、ベースト状成いはゲル状の食品例えは、調理済カレー、調理済ハヤシ、ボルシチ、ビーフシチューの如きシチュー類；ミートソースの如きグレービー類；酢豚、スキヤキ、八宝菜、中華風五目煮、アスパラガス水煮、マグロのクリーム煮等の水煮野菜、魚及び肉類；コンソメスープ、ボタージュスープ、みそ汁、豚汁、ケンテン汁の如きスープ；米飯、赤飯、ヤキ飯、五目飯、ピラフ、カニの如き米食品；スペゲティ、ソバ、ウドン、中華ソバ、マカロニの如きメンマ；チャーハン・スープ用成いは中華ソバ・スープ用複合調味料；ユデ小豆、汁粉、アンミツ等の嗜好食品；肉団子、ハンバーグ、コ

ンピーフ、ハム、ソーセージ、焼魚、クンセイ、ベーコン、カマボコ等の加工水産乃至畜産製品；ビール等の発泡酒、酒、ウイスキー、焼酎、ブドウ酒等の果実酒、成いはジン・ハイ等の各種カクテルを含む酒精飲料；コーラー、サイダー、ブレンソーダー等を含む各種炭酸飲料；レモンジュース、オレンジジュース、プラムジュース、ブドウジュース、イチゴジュース等のストレート・ジュース；成いはネクター等の加工果汁飲料を含む果汁飲料；トマトジュース、各種野菜ジュースを含む蔬菜汁飲料；砂糖成いは果糖等の結晶、クエン酸、着色剤、香料などを用い、成いは必要に応じてビタミン類などを添加した合成果汁を含む合成飲料やビタミン強化ドリンクス；乳酸菌飲料；例えばショウガ、ソース、食酢、みりん、ドレッシング、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、味噌、ラー油、ケチャップなどの調味料；豆腐、ジャム、バター、マーガリンなどの嗜好品；また板状の医薬品、歯科用成いは化粧品、洗剤類；更にアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ノルマルヘ

キサン、ノルマルヘブタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの環状族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素；四塩化炭素、四塩化エチレンなどの含塩素化合物；または各種高級脂肪酸；ガソリン、灯油、石油ベンジン、電油、シンナー、グリース、シリコーンオイル、駐油、機械油などの変質や凝結が小さく前記各内容品を保存するための包装材料として有用である。

以下に本発明を実施例によつて具体的に説明する。本発明における示差熱分析は、理学電気株式会社(日本)製微差試料型示差熱分析は、理学電気株式会社(日本)製微差試料型示差熱分析装置(ミクロDTA標準型No.8025)を使用し、昇温速度10°C/minで試料量は約5mg~10mgの範囲で行つた。また各実験例における酸素ガス透過度は下記の方法に準じた。

#### 1) サンプルがボトルの場合；

測定すべきボトル内を真空中で酸素ガスに置換し、ボトルの口部をゴム栓で密封し、更に口部と

ゴム栓との接触表面部分をエボキシ系接着剤で塗つたのち、ボトルを温度が37°C、湿度が15%RHの恒温恒湿室内へ一定期間保存したのち、ボトル内へ通過した酸素の濃度をガスクロマトグラフで求め、次式に従つて酸素ガス透過度、 $Q_{O_2}$ を算出した。結果はN=3の平均値である。

$$Q_{O_2} = \frac{m \times \frac{O_t}{100}}{t \times O_p \times A}$$

[ cc/m² · day · atm ]

ここでm；ボトル内への酸素ガスの充填量  
[ cc ]

t；恒温室内の保存期間 [ day ]

O<sub>t</sub>；t日後のボトル内の酸素濃度 [ Vol % ]

A；ボトルの有效表面積 [ m² ]

O<sub>p</sub>；酸素ガス分圧 [= 0.209] [ atm ]

#### 2) サンプルがフィルムの場合；

ガス透過試験板を使用した。これは、サンプルを2つのチエンバーの間に固定したのち、一方のチエンバーが10<sup>-2</sup>cc/g以下の中圧になるまで真空引きをおこなう(低圧側)。

分間熱処理したフィルムをそれぞれ C, D, E, F, G とする。

試料 A ~ G について、示差熱分析、溶解ガス透過度及び JIS Z-0208 に基づく透湿度 (104 μ厚みに換算) 測定の各結果を表 1 に示す。

その他方のチャンバー (高圧側) を、溶解ガスが 1 気圧になるように替換したのち、低圧側の圧力増加の時間的变化をレコーダーで読み取り、溶解ガス透過度、 $Q_{\text{g}}$  を求める方法である。測定は温度が 37°C、高圧側の圧度は 0 も RH の条件でおこなつた。結果は  $N = 3$  の平均値である。

#### 実施例 1.

ビニルアルコール含有量が 73.8 モル%、残存酢酸ビニル含有量が 0.8 モル%、極限粘度 (フェノール 8.5 難能% と水 1.5 難能% 混合溶媒、30°C) が 0.128/g、密度 (23°C) が 1.199/g、 $\alpha$ 、190°C におけるメルトイインデックスが 1.3 g/10 min のエチレン-ビニルアルコール共重合体を 200°C で熔融後高圧油圧プレス (20 kg/m² ゲージ圧) にてプレス成ただちに電温に放電冷却した約 103 μ 厚フィルムを A とし、プレス板、直ちに 105°C 空気中で 15 分間熱処理後室温に放電、冷却した 105 μ 厚フィルムを B とし、前記 A と同様に製成したフィルムを 60°C, 80°C, 100°C, 120°C, 140°C にて 15

試料 A は、示差熱分析曲線に湖吸熱ピークは存在せず主吸熱ピーク (182°C) が存在するだけであり、試料 B ~ G は、熱処理温度に応じた湖吸熱ピークと湖吸熱範囲内で同一温度範囲にあるとみなされる主吸熱ピーク (182 ± 1°C) が存在した。

#### 実施例 2.

実施例 1 の試料 A と同様に製成したフィルムを 105°C 空気中で 15 分間熱処理したものと H、3 分間熱処理したものと EH、実施例 1 の試料 B において熱処理時間を 3 分間としたものを EB とする。

H, EH, EB の示差熱分析と溶解ガス透過度測定の結果を表 2 に示す。

EH, EB は、H, B に比べ熱処理時間が短いため、示差熱分析曲線の主吸熱ピーク面積当たりの湖吸熱ピーク面積が小さいことが分る。

試料	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (分)	示差熱分析		溶解ガス透过度 (g/g)		JIS Z-0208 による透湿度 (g/g/day)	
			主吸熱ピーク (°C)	湖吸熱ピーク (°C)	0.1	0.2	0.3	0.4
A	60	0	103	103	0	0.1	0.1	0.1
B	60	15	105	105	103	0.58	0.58	0.58
C	80	15	102	101	97	0.80	0.80	0.80
D	100	15	101	101	99	0.81	0.81	0.81
E	120	15	101	101	99	0.7	0.7	0.7
F	140	15	104	103	104	0.70	0.70	0.70
G	140	15	104	103	104	0.70	0.70	0.70

0.1 湖吸熱 10°C/m²  
0.2 口径 3 mm, 計量 0.1 ml, 測定時間 10 分  
0.3 215 Z-0208 による透湿度 (g/g-day, 105°C)

## 実施例 3.

実施例1と全く同じエチレン-ビニルアルコール共重合体を直徑25mm長さ625mmのナイロン型スクリューを備えた押出機及びT-ダイにて、スクリュー回転数65ダヘント温度250°C、冷却ロールは製膜開始時に室温、製膜開始5時間後に約75°Cにあるものを用い、フィルム巻取り後室温放冷したフィルムのうち製膜開始直後の約200μ厚のフィルムをI、製膜開始5時間後の約200μのフィルムをJ、上記押出条件と同様で、水冷(水温は約18°C)冷却ロールを使用し、巻取り後室温放冷した約200μ厚のフィルムをK、さらに上記押出条件と同様で105°Cの冷却ロールを使用し、フィルムが冷却ロールを通過度105°C恒温槽にて15分間熱処理を行つた約200μ厚のフィルムをL、前記Jフィルムを60°Cで15分間熱処理したフィルムをM、80°Cで15分間熱処理したフィルムをN、100°Cで15分間熱処理したフィルムをO、120°Cで15分間熱処理したフィルムP、

\*1 梱1と同様  
\*2 梱1と同様

実施例番号	試料名	試料番号	主吸熱ピーク 温度(°C)	副吸熱ピーク 温度(°C)	試験温度(°C)	試験時間(分)	吸熱透過度*	
							試験温度(°C)	試験時間(分)
I	A	0	204	161	*	0	0.9	0.9
J	B	0	204	181	*	0	0.9	0.9
K	C	0	203	182	4	0	0.9	0.9
L	D	15	202	163	111	104	5.0	0.27
M	E	60	15	203	182	68	6.0	0.34
N	F	60	15	201	182	90	3.4	0.31
O	G	100	15	202	164	106	5.2	0.20
P	H	120	15	203	161	129	12.1	4.1
R	I	105	3	201	182	111	1.6	<1
P	J	105	15	199	163	110	10.4	5.3

実施例番号	試料名	試料番号	主吸熱ピーク 温度(°C)		副吸熱ピーク 温度(°C)	試験温度(°C)	試験時間(分)	吸熱透過度*	
			試験温度(°C)	試験時間(分)				試験時間(分)	試験時間(分)
I	A	0	204	161	*	*	0	0.9	0.9
J	B	0	204	181	*	*	0	0.9	0.9
K	C	0	203	182	4	*	0	0.9	0.9
L	D	15	202	163	111	104	5.0	0.27	0.27
M	E	60	15	203	182	68	6.0	0.34	0.34
N	F	60	15	201	182	90	3.4	0.31	0.31
O	G	100	15	202	164	106	5.2	0.20	0.20
P	H	120	15	203	161	129	12.1	4.1	0.33
R	I	105	3	201	182	111	1.6	<1	0.08
P	J	105	15	199	163	110	10.4	5.3	0.27

0.1 梱1と同様  
0.2 梱2と同様

105°Cで3分間熱処理したフィルムをEJ、105°Cで15分間熱処理したフィルムをPJとする。

上記試料I, J, K, L, M, N, O, P, EJ, PJの示差熱分析測定及び吸熱透過度測定の結果を表3に示す。

本発明中に述べられている効果的な熱処理の施されていない試料I, J, Kには示差熱分析曲線に副吸熱ピークは存在せず、試料PJは副吸熱ピークは存在するが、主吸熱ピーク面積当たりの副吸熱ピーク面積の大きさが小さいことが分る。またLとPJとの比較から、各吸熱ピーク温度、ピーク面積比、吸熱透過度は実測値差範囲内で一致し、データの再現性の良いことが知られる。

## 実施例 4.

実施例3に記載された試料Jを120°Cで15分間熱処理後室温にて放冷し、さらに105°Cで15分間熱処理したフィルムをQ、試料Jを120°Cで5分間熱処理後室温にて放冷し、さらに105°Cで15分間熱処理したフィルムをR、試料Jを120°Cで15分間熱処理後直ちに105°Cにて

15分間熱処理を施したフィルムをS、試料Iを120°Cで5分間熱処理後室温にて放冷後105°Cで5分間熱処理を施したフィルムをEQ、試料Iを120°Cで5分間熱処理後直ちに105°Cにて5分間熱処理を施したフィルムをRS、試料Iを120°Cで15分間熱処理後室温にて放冷し、さらに100°Cで15分間熱処理後室温にて放冷し、さらに80°Cで15分間熱処理を施したフィルムをT、試料Iを120°Cで15分間熱処理後直ちに、100°Cで15分間熱処理後、さらに直ちに80°Cで15分間熱処理を施したフィルムをU、試料Iを120°Cで5分間熱処理後室温にて放冷し、さらに100°Cで5分間熱処理後室温にて放冷し、さらに80°Cで5分間熱処理を施した試料をET、試料Iを120°Cで5分間熱処理後直ちに100°Cで5分間熱処理し、さらに直ちに80°Cで5分間熱処理を施したフィルムをRU、試料Iを200°Cで5分間熱処理後、直ちに120°Cにて15分間熱処理直後、さらに100°Cにて15分間熱処理直後、さらに80°Cにて15分間

特開 昭51-112694(13)  
熱処理を施したフィルムをV、試料Iを200°Cで5分間熱処理後、直ちに120°Cにて5分間熱処理直後、さらに100°Cにて5分間熱処理直後、さらに80°Cにて5分間熱処理を施したフィルムをRVとする。上記実験例4に記載される全ての試料に対し、示差熱分析の結果及び吸収透過度測定の結果を表4に示す。本実験例は副吸熱ピークが2個及び3個の場合、熱処理の仕様についての実施例を示したもので、熱処理の仕様にかゝらず、また副吸熱ピークの数にかゝらず、本説明中に前述された条件を満たす限り、本説明は有効であることを示したものである。

また、エチレン-ビニルアルコール共重合体の主吸熱ピーク温度は、いずれも実験例3の表3中の温度と一致した。

#### 実験例 5.

ビニルアルコール含有量が50.6モル%、残存酢酸ビニル含有量が3.7モル%、低濃度成形(フェノール8.5モル%と水1.5モル%配合溶液、30°C)が0.096/°のエチレン-ビニルアルコール共重合体を高圧油圧プレス(50kg/cm<sup>2</sup>)を使用し、温度180°C(時間3分)にてプレス直後、室温にて放冷を行つた約100μmのフィルムをP、このPを温度70°Cにて7分間熱処理を行つたフィルムをX、温度100°Cにて7分間熱処理を行つたフィルムをY、温度120°Cにて7分間熱処理を行つたフィルムをZ、温度100°Cにて4分間熱処理を行つたフィルムをEYとし、試料P、X、Y、Z、EYの示差熱分析及び吸収透過度測定の結果を表5に示す。

試料Pには副吸熱ピークは存在せず、主吸熱ピーク(約150°C)が存在するだけであり、試料X、Y、Z、EYには各熱処理温度に応じた副吸熱ピークと主吸熱ピーク(約150°C)が存在するが、試料EYの主吸熱ピーク面積当りの副吸熱

試料番号	熱処理温度(°C)	熱処理時間(分)	示差熱分析結果		吸収透過度測定結果
			△H <sub>d</sub> (J/g)	△H <sub>a</sub> (J/g)	
1	P	120	100, 110	<1, <1	0.59, 0.38
2	P	100, 120	110, 115	<1, <1	0.57, 0.39
3	EQ	100, 120	110, 115	<1, <1	0.58, 0.35
4	RS	100, 120	110, 115	<1, <1	0.55, 0.36
5	RS	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
6	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
7	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
8	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
9	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
10	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
11	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
12	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
13	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
14	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
15	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
16	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
17	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
18	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
19	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
20	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
21	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
22	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
23	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
24	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
25	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
26	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
27	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
28	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
29	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
30	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
31	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
32	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
33	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
34	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
35	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
36	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
37	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
38	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
39	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
40	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
41	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
42	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
43	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
44	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
45	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
46	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
47	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
48	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
49	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
50	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
51	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
52	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
53	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
54	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
55	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
56	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
57	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
58	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
59	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
60	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
61	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
62	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
63	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
64	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
65	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
66	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
67	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
68	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
69	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
70	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
71	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
72	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
73	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
74	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
75	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
76	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
77	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
78	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
79	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
80	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
81	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
82	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
83	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
84	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
85	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
86	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
87	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
88	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
89	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
90	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
91	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
92	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
93	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
94	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
95	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
96	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
97	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
98	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
99	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
100	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
101	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
102	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
103	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
104	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
105	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
106	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
107	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
108	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
109	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
110	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
111	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
112	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
113	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
114	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
115	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
116	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
117	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
118	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
119	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
120	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
121	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
122	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
123	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
124	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
125	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
126	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
127	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
128	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
129	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
130	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
131	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
132	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
133	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
134	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34
135	ET	100, 120	110, 115	<1, <1	0.54, 0.34</

特開 昭51-112694(14)

ピーク面積は、本発明の効果を生じる程大きくな  
いことが分る。

#### 実施例 6.

実施例 1において使用したものと同じ物性値を  
有するエチレン-ビニルアルコール共重合体(A)  
と、密度(*ASTMD-1505*)が0.9248/  
g、メルトイントックス(*ASTMD-1238*)  
が0.38/1.0MINの低密度ポリエチレン(B)  
及び密度(*ASTMD-1505*)が0.9428/  
g、メルトイントックス(*ASTMD-1238*)  
が1.28/1.0MIN、カルボニル吸収度が170meq  
/100g、Na<sup>+</sup>イオンタイプのサーリンA<sup>®</sup>  
(米国デュポン社製アイオノマー)(C)を

$$A:B:C = 50:40:10$$

の質量比で、明細書中に前述のBP 28395/  
72に記載されるような、フィルムの厚さ方向に  
前記エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物と前  
記低密度ポリエチレン及び前記サーリン-Aとの  
組合体粒成が異なるが、その厚さ方向に組合体組成  
が実質上一定である層状分布構造を有する約200

表 5

試料名	熱処理 温度(℃)	熱處理 時間分	試験 温度 (μ)	主吸熱 温度 (℃)	副吸熱 ピーク 温度 (℃)	R.s. (cc/min day atm)	密著速度 (*2)
W	無	0	102	151	無	0	20.4
X	70	7	103	151	70	2.8	11.7
Y	100	7	103	152	102	3.8	8.95
Z	120	7	104	152	129	3.4	9.37
EY	100	4	102	151	101	1.5	1.69

\*1 級1と同じ

\*2 級1と同じ

μ厚みのブレンドフィルムで、成膜後熱処理行程  
を受けるフィルムをBA、試料B Aを温度60℃  
で20分間熱処理を施したフィルムをBB、温度  
80℃で20分間熱処理を施したフィルムをBC、  
温度100℃で20分間熱処理を施したフィルムをBD、  
温度105℃で20分間熱処理を施したフィルム  
をBE、温度120℃で20分間熱処理を施した  
フィルムをBF、温度100℃で5分間  
熱処理を施したフィルムEカリ、温度105℃で  
5分間熱処理を施したフィルムをEBEとし、上  
記各試料を、厚さ方向を全て含むようにサンプリ  
ングを行い、示差熱分析測定と吸光度測定の  
結果を表6に示す。表6に示す主吸熱ピーク面積  
当りの副吸熱ピーク面積の割合はエチレン-ビニ  
ルアルコール共重合体に起因するものであり、エ  
チレン-ビニルアルコール共重合体の副吸熱ピー  
クと低密度ポリエチレン及びサーリンAの融解吸  
熱ピークが同温度付近に現われる場合は、その面  
積は下記に示すようにして求めた。

本実施例6中の各条件で測定する試料中に含ま

れるのと正確に同量の低密度ポリエチレン及び  
サーリンAを単独でその条件で熱処理を行ひから  
かじめ前記低密度ポリエチレン及びサーリンAの  
吸熱ピーク面積を求めておき、試料全体のエチレ  
ン-ビニルアルコール共重合体の主吸熱ピーク以外  
の吸熱ピークより差し引くことにより求めた。

エチレン-ビニルアルコール共重合体の主吸熱  
温度、及び各熱処理温度による前記共重合体の側  
吸熱温度の変化はいずれも実施例1における表1  
に記載された各温度と測定温度範囲内で一致した。

表より明らかのように、実施例1, 2, 3, 4  
のエチレン-ビニルアルコール共重合体単独の場  
合より熱処理の時間が若干長くなっているのは低  
密度ポリエチレン及びサーリンAの結晶のアニ  
ーリングに熱量が使用されているためと信じられる。

表 6

試料名	熱処理温度 (℃)	熱処理時間 (分)	$R_s^*$ (%)	吸収透過度 *2 ( $\text{cps}/\text{cm} \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \cdot 200\mu$ )	備考
BA	無	0	0	1.47	
BB	60	20	2.9	1.05	
BC	80	20	3.2	0.86	
BD	100	20	5.1	0.69	
EUD	100	5	<1	1.39	
BE	105	20	5.2	0.68	
EHE	105	5	<1	1.40	
BF	120	20	4.2	—	熱処理よりフィルムにシワが入る

\*2 表4と同じ

表 7

試料名	熱処理温度 (℃)	熱処理時間 (分)	$R_s^*$ (%)	吸収透過度 *2 ( $\text{cps}/\text{cm} \cdot \text{day} \cdot \text{atm} \cdot 150\mu$ )	備考
LA	無	0	0	5.91	
LB	80	30	3.3	3.44	
LC	100	30	5.2	2.70	
LD	105	30	5.1	2.72	
E LD	105	5	<1	5.82	
LE	120	30	<4.3	—	フィルムが取締しシワが入る

\*2 表4と同じ

## 実施例 7.

実施例6に使用したのと同じエチレン-ビニルアルコール共重合体と低密度ポリエチレンとサーリングAが5:4:1の重量比で混合されたブレンドフィルム(A)を中間層として前記低密度ポリエチレンと同じ物性値を有する低密度ポリエチレン(B)を内、外層とした。

$$B : A : B = 1 : 1 : 1$$

の重量比でサンドイッチ構造にしたフィルムを、多層インフレーション法にて成膜した約150μ厚のフィルムをLA、フィルムLAを、80℃で30分間熱処理したフィルムをLB、100℃で30分間熱処理を行つたフィルムをLC、105℃で30分間熱処理を行つたフィルムをLD、120℃で30分間熱処理を行つたフィルムをLE、105℃で10分間熱処理を行つたフィルムをE LDとし、各試料の示差熱分析測定と吸収透過度測定の結果を表7に示す。表中主吸収ピーク、副吸収ピークはエチレン-ビニルアルコール共重合体に基づくもので、本実施例中の示差熱分析は

各試料(熱処理を行つた試料は熱処理後)の一部をテトラハイドロフラン有機浴剤中に2~3分浸した後精磨フィルムの内層をハク離し、中間層のみを示差熱分析に供し、後は実施例6中に記載される方法によりデータを求めた。

エチレン-ビニルアルコール共重合体の主吸熱極位、及び各熱処理温度による前記共重合体の副吸熱極位の変化はいずれも実施例1における表1に記載された各温度と測定誤差範囲内で一致した。

## 実施例 8.

実施例6において使用したのと同じ物性値を有する三種類の樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体(A)と、低密度ポリエチレン(B)及びサーリングA<sup>⑧</sup> (C)を

$(A/B) : C = (70/30) : 10$ の重量比で、実施例6と同じように、フィルムの厚さ方向に前記エチレン-ビニルアルコール共重合体と前記低密度ポリエチレン及び前記サーリング-Aとの重合体構成が異なるが、その面方向に重合体構成が実質上一定である層状分布構造を有す

る約200μ厚みのブレンドフィルムで成膜後熱処理行程を受けるフィルムをBG、試料BGを温度60°Cで18分間熱処理を施したフィルムをBH、温度80°Cで18分間熱処理を施したフィルムBL、温度100°Cで18分間熱処理を施したフィルムをBJ、温度105°Cで18分間熱処理を施したフィルムBK、温度120°Cで18分間熱処理を施したフィルムをBL、温度105°Cで5分間熱処理を施したフィルムをEBKとし、各試料の示差熱分析測定と、吸収透過度及びJISZ-0208に基づく透湿度の各測定の結果を表8に示す。エチレン-ビニルアルコール共合体に基づく高吸熱ピークは実験例6に使用したのと同じ方法により求めた。

エチレン-ビニルアルコール共合体の主吸熱温度、及び各熱処理温度による前記共合体の吸熱温度の変化はいずれも実験例1における表1に記載された各温度と測定誤差範囲内で一致した。

一方、前記BG, BH, BLの各フィルム、及び比較のため、本実験例に使用したエチレン-ビ

表 8

試料名	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (分)	吸収透過度 (α/m²·day·atm 200μ)	※2	
				R <sub>s</sub> (%)	吸収透過度 (α/m²·day·atm 200μ)
BG	無	0	0	0	0.66
BH	60	18	2.9	0.54	WVT R = 1.81
BL	80	18	3.1	0.50	WVT R = 1.59
BJ	100	18	5.1	0.39	WVT R = 1.34
BK	105	18	5.2	0.38	
EBK	105	5	<1	0.65	
BL	120	18	4.1	—	熱処理にシリカが入る

※2 表4と同じ

※3 ZJSZ-0208に基づく透湿度 (g/m²·day·200μ)

表 9

フィルムのマーク	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (分)	被断強度 (kg/cm²)	
			被断強度 (kg/cm²)	被断伸び (%)
BG	無	0	205	850
BH	60	18	208	850
BK	105	18	210	850
SG	無	0	300	200
SH	60	18	300	200
SA	105	18	305	170
SL	120	18	315	100

ニルアルコール共合体単独(100%)を、それぞれBG, BH, BK, BLと同一条件で熱処理したフィルム(以下SG, SH, SA, SLと記す)について、引張り試験機を使用し、温度が20°C、速度が65%RH、引張り速度が300mm/minの条件下で引張り試験をおこない各フィルムの押出方向の引張り強度を調べた。結果を表9に記す。データはそれぞれ10枚づつの平均値である。ブレンドフィルム(B系続)を本実験の条件内で熱処理したサンプル(BH, BK)は未処理のサンプル(BG)と被断強度及び被断伸びは変わること、および前記エチレン-ビニルアルコール共合体単独のフィルム(S系続)よりブレンドフィルムは明らかに被断のびが大きいことが表9から知られる。

### 実施例 9.

実施例 6 に使用したのと同じ、エチレン-ビニルアルコール共重合体(A)と、低密度ポリエチレン(B)、サーリン A<sup>②</sup>(C)を重ね比

$$(A/B) : C = (45/55) : 10$$

にブレンドした横層分布複合体を中间層とし、前記低密度ポリエチレンを内、外層としたピンを、公知の共押出し法による中空成形法により対称三層構造をなした扁平状のピン(ボトル)に成形した。このピンの平均肉厚は約 6.00 μ、外層：中間層：内層の肉厚比が 4.5 : 1 : 4.5 内容積は 28.0 cc であった。以下この条件で得られたボトルを L.F と表わす。

前記 L.F を 80°C で 30 分間熱処理を施したボトルを L.G、100°C で 30 分間熱処理を施したボトルを L.H、105°C で 30 分間熱処理を施したボトルを L.I、120°C で 30 分間熱処理を施したボトル L.II、105°C で 10 分間熱処理を施した試料を E.L.I とし、各試料の示差熱分析の結果、酸素透過量及びボトルの背面部を切り取り透視度面

特開 昭51-112694(17)

定の各結果を表 10 に示す。示差熱分析法によるエチレン-ビニルアルコール共重合体の熱処理による剛吸熱ピーク回数は、実施例 7 に記入したのと同じ方法により求めた。

エチレン-ビニルアルコール共重合体の主熟成温度、及び各熟成温度による前記共重合体の剛吸熱回数の変化はいずれも実施例 1 における表 1 に記載された各回数と測定誤差範囲内で一致した。

一方、前記 L.F、L.G、L.I の各試料ボトル、及び比較のため、実施例 8 の場合と同一の組成比のブレンド物を、本実施例の場合と同一の形状、肉厚、内容積のボトルに成形したサンプル(以下 S.B と記す)、更に本実施例において使用したエチレン-ビニルアルコール共重合体単独(100%)を前記と同じ形状、肉厚及び内容積のボトルに成形したサンプル(以下 S.B' と記す)について、落下衝撃強度を調べた。落下條件は 5 等分塩水を各ボトルに満たし充満し、キャップをかぶせたのち、-2°C の低温槽中へ 2 時間放置した。その後各ボトルを 120°C の所から、ボト

表 10

試料名	熟成温度 (°C)	熟成時間 (分)	R <sup>*</sup> (%)	酸素透過量 (cc/m <sup>2</sup> ·day·atm)	備考	
					WVT R = 1.25	WVT R = 1.18
L.F	無	0	0	37.2		
L.G	80	30	3.1	28.6		
L.H	100	30	4.8	25.2		
L.I	105	30	4.9	25.3		
E.L.I	105	10	<1	36.9		
L.II	120	30	4.3	-	熱処理によりボトル が変形する。	

\* 2 ボトル内を真空中で窒素ガスに満たし、ボトル口端をゴム栓で密封し、本文に記載した方法にて測定した。

\* 3 JIS Z-0208 に基づく透視度 (μ/m<sup>2</sup> · day · 600 μ)

ルの背部がコンクリート面に当るよう落下げさせた。落下げにより破損しなかつたボトルは前記の所から再びくり返して落下げをおこなつた。くり返しは最高 10 回までおこなつた。一組別のサンプルにつき 10 本のボトルを試験した。そして、下記式により定められる破損率：

$$\text{破損率} = 100 \times \left( 1 - \frac{\text{10回落下後破損し  
なかつたボトル本数}}{10} \right)$$

を計算した。結果を表 11 に示す。ラミネートボトル(L.F、L.G、L.I)はいずれも前記の落下條件では、10 回までくり返し落下げをおこなつても 1 本も割れず、これに対してエチレン-ビニルアルコール共重合体単独からなるボトル(S.B.F、S.B.G、S.B.I)は 10 回までのくり返し落下げすべて破損してしまうことが表 11 から知られる。

## 実施例 1.0.

表 1.1

ボトルのマーク	熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [分]	破損率 [%]
LF	無	0	0
LG	80	30	0
LI	105	30	0
BBF	無	0	30
BBG	80	30	30
BBI	105	30	40
SBF	無	0	100
SBG	80	30	100
SBI	105	30	100

た。以下このボトルをLMと表わす。

前記LMボトルを80°Cで30分間熱処理を施したボトルをLMGとし、両試料の示差熱分析及び吸収透過度の測定を明細に記載した方法に従いおこなつた。各結果を表1.2に示す。なお、示差熱分析法によるエチレン-ビニルアルコール共重合体の熱処理による耐吸熱ピーク面積は、実施例7に記載された方法に従つて求めた。

エチレン-ビニルアルコール共重合体の主吸熱ピーク温度、及び熱処理温度による前記共重合体の耐吸熱ピーク温度は実施例1における表1の各温度と測定誤差範囲内(±1°C以内)で一致した。

表 1.2

試料名	熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [分]	R <sub>s</sub> [%]	吸熱強度 [cal/m <sup>2</sup> ·day·atm]
LM	無	0	0	35.5
LMG	80	30	3.4	26.0

また、これら2種類のボトルの落下強度を、実施例9に記載した方法に従つて調べた。これらの

実施例6において使用したサーリン®-Aの代りに、酢酸ビニル含有量が20モル%、エチレン含有量が80モル%、ケン化度5.0%、アクリル酸グラフト率1%、カルボニル濃度が66.0 meq/100g、メルトインデンシス(ASTMD-1238)が15g/10MIN、密度(ASTMD-1505)が0.96g/cm<sup>3</sup>のエチレン-酢酸ビニル共重合体部分ケン化物へのアクリル酸グラフト重合物(C)を使用し、エチレン-ビニルアルコール共重合体(A)及び低密度ポリエチレン(B)は実施例6の場合と同じ物理値を有する各樹脂を使用し、配合比(重量比)、

$$(A/B):C = (45/55):1.0$$

のブレンド物を中間層とし、前記低密度ポリエチレン(B)を内外層とした対称三層型の横断構造を有する扁平状の瓶(ボトル)を成形した。このボトルの共押出し及び中空成形法、及びこのボトルの形状、平均肉厚、外層:中間層:内層の肉厚比、内容積はすべて実施例9の場合と同一であつ

ボトルの破損率はいずれも0%であつた。

## 実施例 1.1.

実施例6においては使用したサーリン A® の代りに、相間性出開式強度(10年荷重による定圧押出式粘度計を使用)が170°C、密度(JIS K-6911)が1.07g/cm<sup>3</sup>、カルボニル濃度が68.0 meq/100gのポリエステル/ポリエーテル(ポリブチレンテレフタレート/ポリテトラメチレンオキサイド)ブロック共重合体(C)を使用し、エチレン-ビニルアルコール共重合体(A)及び低密度ポリエチレン(B)は実施例6の場合と同じ物理値を有する各樹脂を使用し、配合比(重量比)、

$$(A/B):C = (45/55):1.0$$

のブレンド物を中間層とし、前記低密度ポリエチレン(B)を内外層とした対称三層型の横断構造を有する扁平状の瓶(ボトル)を成形した。このボトルの共押出し及び中空成形法、及びこのボトルの形状、平均肉厚、外層:中間層:内層の肉厚比、内容積は全て実施例9の場合と同一であつ

トルの破損率はいずれも 0 % であつた。

## 実施例 12.

実施例 6 に記載したエチレン-ビニルアルコール共重合体 (A)、低密度ポリエチレン (B) 及びサーリン A<sup>②</sup> (C) を使用し、実施例 8 と同じ配合比 ( 質量比 ) 、

$$(A/B) : C = (70/30) : 10$$

からなるブレンド物を中間層、前記低密度ポリエチレン (B) を内外層としたうえ、更にもう一台の押出機を使用し、最内層として、メルトインデックスが  $1.2 g/10 MIN$ 、密度が  $0.90 g/cm^3$  のアイシタクテイツクポリプロピレン (E) 及びプロピレン含有量が 25 %、メルトインデックスが  $0.4 g/10 MIN$  のエチレン-プロピレン共重合体 (F) を、E : F = 80 : 20 ( 質量比 ) の割合でブレンドした混合物 ( 以下単にポリプロピレンと記す ) を設けた 4 層構成からなる横層ボトルを同時に押出し法 ( 共押出し法 ) 及び公知の中空成形法により成形した。このボトルの形状は円筒状であり、内容積は  $500 cm^3$  であつた。またこの

表 13

試料名	熱処理温度 (℃)	熱処理時間 (分)	R <sup>*</sup> (%)	収率透過度 (cm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> day · atm)
LT	無	0	0	38.6
LTG	80	30	3.0	29.6

また、これら 2 種類のボトルの落下強度を、実施例 9 に記載した方法に従つて調べた。これらボ

トルの総平均肉厚は約  $0.8 mm$  であり、各層の肉厚比はボトルの外側から

外層 (B) : 中間層 ( 前記ブレンド物 ) : 内層

(B) : 最内層 ( 前記ポリプロピレン ) = 3.1

: 1 : 3.0 : 1.3.5

であつた。このようにして得られたボトルを以下 4 LP と記す。

前記 4 LP ボトルに  $490 cm^3$  の水道水を充填し、ボトルの口部をアルミフォイルがラミネートされたフィルムでヒートシールしたのち、キャップをかぶせ、高圧釜を利用して、 $100^\circ C$  の温度、 $1.5 kg/cm^2$  の圧力下に 30 分間放置した。このような耐熱、耐圧試験をおこなつた 4 LP ボトルにはボトルの変形、破損及び各層間の剥離 ( デラミネーション ) はいずれも見られなかつた。以下前記試験後のボトルを 4 LP J と記す。

前記 4 LP J ボトルから水道水を抜取り、既述後前述した方法で収率透過度を測定した。同時に未試験の 4 LP ボトルについても同じ測定をおこなつた。結果を表 14 に示す。

表 14

試料名	試験温度 (℃)	試験時間 (分)	主吸熱ピーク温度 (℃)	副吸熱ピーク温度 (℃)	R <sup>*</sup> (%)	収率透過度 (cm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> day · atm)
4LP	無	0	18.2	0	0	3.62
4LPJ	100	30	18.2	10.6	4.7	2.54

一方、4LP 及び 4EPJ ボトルについて前述した方法に従つて示差熱分析をおこなつた。結果を表 1.4 に併せて示す。上記のような試験によつてもエチレン-ビニルアルコール共重合体に側鎖ビーグが生じ、吸収過度が減少することが表 1.4 から知られる。

#### 実施例 1.3.

ビニルアルコール含有量が 74.3 モル% (うち残存酢酸ビニル含有量 1.0 モル%)、エチレン含有量が 24.5 モル% 及びプロピレン含有量が 1.2 モル% のエチレン-ビニルアルコール共重合体 (A) (粘度; 0.15 dL/g、メルトインデックス; 1.07 g/10 MIN、密度; 1.20 g/cc)、9.8% 硫酸溶液における相対粘度 (浓度; 1.0 g/dL、温度; 20°C) が 3.4 でカルボニル酸度が 890 meq/100g の G-ナイロン (C<sub>1</sub>) 及び実施例 6 に記載したサーリン A<sup>®</sup> (C<sub>2</sub>) を使用し、配合比 (質量比)。

$$(A/C_1) : C_2 = (70/30) : 1.0$$

のブレンド物を中間層とし、内外層にメルトイ

特開昭51-112694(20)

テックス (ASTM D-1238) が 0.38 g/10 MIN、密度 (ASTM D-1505) が 0.945 g/cc の高密度ポリエチレンを併用した対称三層型の紙巻構造 (内層比は外層: 中間層: 内層 = 10: 1: 1.0) を有する扁平状のピン (ボトル) を形成した。このボトルの共押出し及び中空成形法、及びこのボトルの形状、平均内厚、内層には全て実施例 9 の場合と同一であつた。以下このボトルを YK と表わす。

前記 YK ボトルを 120°C で 20 分間熱処理を施したボトルを YKL とし、両試料の示差熱分析及び吸収過度の測定を前述した方法に従つておこなつた各結果を表 1.5 に示す。

試料名	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (分)	主燃焼ビーグ 温度 (°C)	燃焼活性度 (α <sub>2</sub> -m <sup>2</sup> ·day·atm)	
				R <sub>2</sub> (分)	R <sub>3</sub> (分)
YK	無	0	184	0	7.35
YKL	120	20	184	130	6.06

#### 実施例 1.4.

実施例 1.2 で述べた方法により四層の横層構造を有する円筒容器を製造した。実施例 1.2 で用いた低密度ポリエチレンを外層及び内層として用い、実施例 1.2 のブレンド物を中間層に用いた。実施例 1.2 のポリプロピレンの代りに次の 3 種のポリエスチル樹脂を最内層に用いた。

- (1) フエノールとテトラクロルエタンの 50:50 (重量比) に重合体を 1 重量% の濃度で溶解した溶液中、30°C の温度で測定した益元粘度 (比粘度 / 濃度) が 1.32 dL/g であるポリエチレンテレフタレート。
- (2) 上記(1)と同じ条件で測定した益元粘度が 0.95 dL/g のポリブチレンテレフタレート (ポリテトラメチレンテレフタレート)。
- (3) メチレンクロリド中 0.5 重量% の濃度で 20°C で測定したときの益元粘度が 0.82 dL/g のポリカーボネート。

同時に押出及びブロー成形は実施例 1.2 と同様に行つた。

かくして形成された3種のボトルは円筒形で内容積約1000ccであつた。各ボトルは約1.4mmの平均厚さを有し、外寸：中間寸：内寸：壁内寸の比は2:1:2:3.6であつた。

これら3種のボトルを、夫々4LPET（壁内層としてポリエチレンレフタレートを用いたもの）、4LPBT（壁内層としてポリブチレンレフタレートを用いたもの）及び4LPC（壁内層としてポリカーボネートを用いたもの）と命名した。

比較のため、0.2g/10min(ASTM D-1238)及び0.960g/d( ASTM D-1505)を有する高密度ポリエチレンを壁内層として使用する以外は上記と同様にして対照ボトル4LHDを製造した。このボトルの厚み及び厚み比は上記と同様であつた。

これらのボトル4LPET、4LPBT、4LPC及び4LHDに900ccの水道水を充填し、各ボトルにつき、実験例1.2と同じ試験条件下に実験例1.2の耐熱及び耐圧試験を行つた。こ

特開昭51-112694(21)  
の試験結果を第16表に示す。表中印○は変形、破裂又は脆剝離が全く生じなかつたことを示し、且つ印×はかかる欠点が生じたことを示す。

第16表

ボトル	変形	破裂	脆剝離
4LPET	○	○	○
4LPBT	○	○	○
4LPC	○	○	○
4LHD	×*	○	○

\* ボトルの底の膨脹が著しく、このボトルを机に直立させることができなかつた。

上記の耐熱及び耐圧試験に試したボトルから水道水を除去し、これらのボトルを真空中、25℃で7日間乾燥した。これらのボトルの各々につき吸収透過性を前記の方法で測定した。比較のため、耐熱及び耐圧試験に試する前のボトルについても吸収透過性を測定した。結果を第17表に示す。

更に各ボトルを示差熱分析に試した。その結果を第17表に示す。

ボトル	試験温度(C)	試験時間(min)	主吸熱ピーク温度(C)	副吸熱ピーク温度(C)	吸収透過性	
					R <sub>1</sub> (%)	R <sub>2</sub> (%)
4LPET	試験せず	0	18.2	検出されず	0	3.01
4LPET	100	30	18.2	10.7	4.9	2.12
4LPBT	試験せず	0	18.1	検出されず	0	3.11
4LPBT	100	30	18.2	10.5	4.8	2.19
4LPC	試験せず	0	18.2	検出されず	0	3.50
4LPC	100	30	18.2	10.6	4.7	2.40
4LHD	試験せず	0	18.3	検出されず	0	4.85
4LHD	100	30	18.2	10.7	4.6	3.74

第17表の結果から、エチレン-ビニルアルコール共重合体中に割吸熱ピークが形成されると、吸収透過性が減少することが理解される。

#### 4. [ 図面の簡単な説明 ]

第1図は单一融解吸熱ピークを有する本発明範囲外のエチレン-ビニルアルコール共重合体成形物の示差熱分析曲線であり、

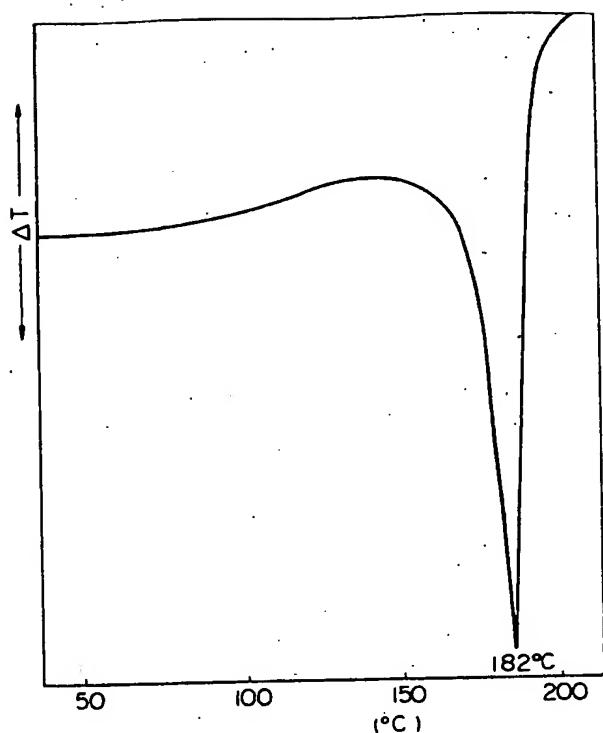
第2図は複数吸熱ピークを有する本発明範囲内のエチレン-ビニルアルコール共重合体成形物の示差熱分析曲線である。

特許出願人 東洋製罐株式会社

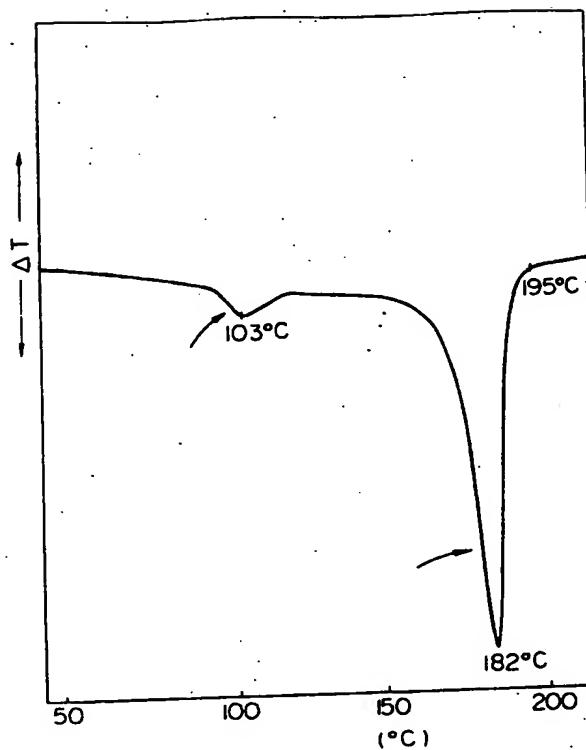
代理人 弁護士 鈴木 邦男



第一圖



· 第 2 四



## 7. 前記以外の発明者

- (1) 住所 神奈川県横浜市鶴見区下末吉 1丁目7番14号  
氏名 ヒラ クサダ オオタ 夫

(2) 住所 神奈川県横浜市金沢区幸利谷町 4439番地の26  
氏名 キンモトアキラ 岸 本 昭

(3) 住所 神奈川県横浜市旭区さちが丘 25番地  
氏名 ヒラタシノサクオカ 幸田俊作

(4) 住所 神奈川県横浜市舟倉町 775番地  
氏名 スズキオトオル 鈴木 透

(5) 住所 神奈川県鎌倉市台 1909番地.  
氏名 カガノミオ夫 加納 富美

## 毛 級 捕 正 書

甲類51年4月13日

特許庁長官 片山石鶴殿

- 事件の表示 昭和 51 年特許願 第 22063 号
  - 発明の名称 脂肪体透通性に優れた包膜材料及びその製法
  - 補正をする者

### 班代との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

氏名 東洋製錬株式会社

4. 代 理 人  
住 所 東京都港区西新橋2丁目34番6号 東洋ビル  
氏 名 (6718) フランシス・木 部 男

#### REFERENCES

[View Details](#)

神正の対象 感 知

### 4.3 指正の内容　農薬の

7. 添付書類の目録 (1) 訂正履歴  
(2) 理由  
(3) 住民票

優先権主張  
英 国  
1975年3月3日  
第8809/75号

## 特 許 願

(4,000円) (特許法第38条ただし書の規定による特許出願)

昭和51年3月3日

特許庁長官 片山石郎 殿

タキヤタイトケイスク ホウソウザイリヨウオボセイホウ

1. 発明の名称 耐気体透通性に優れた包装材料及びその製法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者 エビナシコケンハイ  
住所 神奈川県横浜市西区分寺台2丁目2番地11号  
氏名 片山 石郎 殿 (外5名)4. 特許出願人 チヨダクウチアイケイテヨウ  
住所 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号  
氏名 東洋興業株式会社5. 代理人 代撰者 高岡芳郎  
住所 東京都港区西新橋2丁目34番6号 東洋ビル  
氏名 (6718)弁理士 高木 邦男  
電話 (436) 3527

6.添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
- (2) 図面 1通
- (3) 願書副本 1通
- (4) 委任状 1通
- (5) 優先権証明書及びその訳文各1通

## 7. 前記以外の発明者

(1) 住所 ジャンマシツルミクシモエヨシ  
神奈川県横浜市鶴見区下末吉1丁目7番14号

氏名 ヒラタタケオ

(2) 住所 ヨコハマシカナザワクカマリヤナヨウ  
神奈川県横浜市金沢区鎌利谷町4439番地の26

氏名 キシモトアキラ

(3) 住所 ヨコハマシアサヒク オカ  
神奈川県横浜市旭区さちが丘25番地

氏名 ヒラタシズム

(4) 住所 ヨコスカシフナグライヨウ  
神奈川県横須賀市舟倉町775番地

氏名 スズキ木造

(5) 住所 カマクラシダイ  
神奈川県鎌倉市台1909番地

氏名 加納富美夫